

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-162823

(43)Date of publication of application : 19.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/38

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-334764

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 29.11.1996

(72)Inventor : KAWAKAMI AKIRA
NAGAI TATSU

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a non-aqueous secondary battery of a high capacity, which is excellent in cycle characteristics.

SOLUTION: In a non-aqueous secondary battery having a positive electrode, a negative electrode and a non-aqueous electrolyte, the negative electrode is made of a silicon alloy or a tin alloy. The silicon alloy is preferably an alloy of Si and Fe or Si and Ni, wherein the content of Si in the silicon alloy is preferably 50mol% or more. The tin alloy is preferably an alloy of Sn and Fe or Sn and Ni, wherein the content of Sn in the tin alloy is preferably 50mol% or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-162823

(43)公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M	4/38	H 0 1 M	4/38 Z
	4/02		4/02 D
	10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁)			
(21)出願番号	特願平8-334764	(71)出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22)出願日	平成8年(1996)11月29日	(72)発明者	川上 章 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(72)発明者	長井 龍 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ クセル株式会社内
		(74)代理人	弁理士 三輪 鐵雄

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】 高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池において、上記負極を、シリコン合金またはスズ合金を用いて作製する。上記シリコン合金としては、SiとFeからなる合金またはSiとNiからなる合金が好ましく、そのシリコン合金中におけるSiの含有比率としては50モル%以上あることが好ましい。また、上記スズ合金としては、SnとFeからなる合金またはSnとNiからなる合金が好ましく、そのスズ合金中におけるSnの含有比率としては50モル%以上であることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極と非水電解質を有する非水二次電池において、上記負極が、シリコン合金またはスズ合金を含むことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 シリコン合金が、SiとFeからなる合金またはSiとNiからなる合金である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項3】 スズ合金が、SnとFeからなる合金またはSnとNiからなる合金である請求項1記載の非水二次電池。

【請求項4】 シリコン合金のSiの含有比率が50モル%以上ある請求項1または2記載の非水二次電池。

【請求項5】 スズ合金のSnの含有比率が50モル%以上である請求項1または3記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池に関する。

【0002】

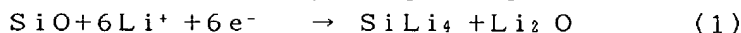
【従来の技術】リチウム二次電池に代表される非水二次電池は、高容量で、かつ高電圧、高エネルギー密度であることから、その発展に対して大きな期待が寄せられている。

【0003】この非水二次電池では、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた有機溶媒系の電解液が用いられ、負極活物質としてリチウムまたはリチウム合金が用いられてきたが、これらの負極活物質による場合、高容量化を期待できるが、充電時のリチウムのデンドライト成長により内部短絡を起こしやすく、そのため、電池特性が低下し、また、安全性に欠けるという問題があった。

【0004】そこで、リチウムやリチウム合金に代えて、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な活性炭や黒鉛などの炭素材料を負極活物質として用いることが検討されている（特公平4-24831号公報、特公平5-17669号公報など）。

【0005】上記黒鉛は、炭素原子6個に対して1個のリチウムイオンを捕らえることができ、これを単位体積当たりの容量で示すと830mAh/mlに相当する。

【0006】しかし、この黒鉛は、充放電によるリチウムイオンの出入りにより、完全充電（372mAh/g*



【0013】すなわち、1モルのSiOに対し、6当量のLi⁺とe⁻（電子）が反応し、活物質となるSiLi₄と充放電反応に寄与しないLi₂Oとが生成する。

【0014】上記式（1）から明らかなように、化成には6当量のLi⁺とe⁻が必要であるが、そのうち、2当量はLi₂Oの生成に消費される。従って、活物質の生成効率は最大で67%にしかならない。通常は、第2回目からの充放電で、SiLi₄が100%利用される※50

*相当のリチウムを含む状態）時には、完全放電（リチウムを含まない状態）時に対して層間距離が約10%拡大し、充電、放電を繰り返すと、この伸び縮みにより結晶が崩壊して特性が劣化する。そのため、黒鉛で500サイクル以上の寿命を得るには、通常250mAh/g（600mAh/ml）以下の範囲内で使用しなければならないという制約があった。

【0007】そして、この黒鉛よりも高容量のものとしては低結晶炭素がある。この低結晶炭素は黒鉛に比べて炭素-炭素間の結合距離が約20%大きいので、リチウムの挿入量を多くすることができ、しかも充放電中に格子間隔の伸び縮みがほとんどないので、サイクル寿命も長くなるものと期待されている。

【0008】しかし、この低結晶炭素は理論上最大1200mAh/g（すなわち、C₂Liの状態）までの高容量が期待できるものの、現実開発されているものは約800mAh/gのものまでである。

【0009】また、高容量化が期待できるという観点から、リチウム合金（金属間化合物も含む）を負極活物質として用いることが今なお多く検討されている。その代表的なものはLi-Al合金であり、このLi-Al合金では、金属結合したAl-Al骨格をマトリックスとしてLi-Al合金の形成とLi-Al合金からのLiの離脱を行わせることによって充放電が行われるが、その充放電によって結晶格子間隔が伸び縮みするため、充放電を繰り返すと、Li-Al合金が微粉末化して負極の膨潤や電解液の不必要な吸収を引き起し、特性が劣化するという問題がある。また、このLi-Al合金以外にも、Li-Pb合金、Li-Sb合金などが提案されているが、これらもLi-Al合金と同様の劣化傾向を示す。

【0010】また、合金よりもイオン性が高いMg₂Sn、Mg₂SiやSi、Sn、GeなどとLiとの化合物でも同様の劣化が生じ、高容量で、かつ長寿命の負極材料は得られていない。

【0011】さらに、容量密度を高め、サイクル特性を向上させる目的で金属酸化物を用いる試みもなされている。これは負極の出発原料にSiO₂やSnO₂を用いるものである。この初回の化成反応は下記の式（1）のようになる。

【0012】

※ことはないので、初回の充電効率は50%程度にすぎない。

【0015】化成に使用されるLi⁺は正極のLiCoO₂、LiMn₂O₄などから供給されるので、上記のように不可逆容量が大きい場合は電池容量が小さくなる。

【0016】

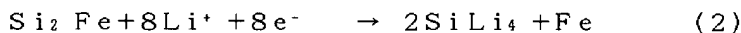
【発明が解決しようとする課題】上記のように、Li-

Al、Li-Pb、 $Mg_2Si(Li_x)$ などは高容量であるが、サイクル特性が悪く、 SiO や SnO などの金属酸化物はサイクル特性は良いが、化成時の不可逆容量が大きく、電池に組んだ時に正極中のリチウムイオンが無駄に使用される。

【0017】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明は、 Si_2Fe や Si_2Ni など、シリコン合金の中でもFeやNiなどのLiと合金化しない金属との合金を用いることにより、化成時の正極のリチウムイオンの利用率を高め、かつサイクル中もFeやNiなどのリチウムと合金を作らない骨格構造を持たせることにより、サイクルに伴っ*

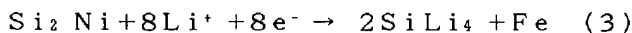


【0022】上記式(2)に示すように、1モルの Si_2Fe に対して8当量の Li^+ と e^- が消費され、2モルの $SiLi_4$ と1モルのFeが生成する。電池に有効な活物質は $SiLi_4$ であり、上記式(2)の左辺で消費される8当量の Li^+ はすべて活物質の生成のために使われる。

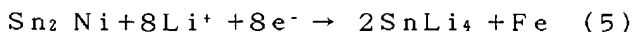
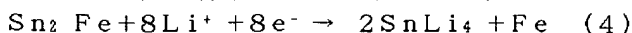
【0023】前記した SiO や SnO などの金属酸化物の場合には使用された Li^+ の1/3が充放電反応に寄与しない Li_2O の生成に消費されたのと比べて、本発明の場合には使用された Li^+ のすべてが活物質の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上する。

【0024】つぎに、サイクル特性について説明すると、本発明の場合は、マトリックス(骨格)がFeであるため、従来のLi-Al、Li-Pb、 Mg_2Si の時のAlやPb、Mgなどとは異なり、Liと合金を作らないので安定である。

【0025】そのため、充放電サイクルにおいて、活物質の $SiLi_4$ が微粉化や凝集を起こしても、その変化※



1モルの Si_2Ni に対して8当量の Li^+ と e^- が消費され、2モルの $SiLi_4$ と1モルのNiが生成し、 $SiLi_4$ は活物質として作用し、Niは充放電サイクル時のマトリックスとして作用する。そして、この化成反応で消費された8当量の Li^+ はすべて活物質($SiLi_4$)の生成に使用されて、リチウムイオンの利用率★



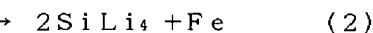
1モルの Sn_2Fe や Sn_2Ni に対して8当量の Li^+ と e^- が消費され、2モルの $SnLi_4$ と1モルのFeやNiが生成し、 $SnLi_4$ は活物質として作用し、FeやNiは充放電サイクル時のマトリックスとして作用する。そして、この化成反応で消費された8当量の Li^+ はすべて活物質($SnLi_4$)の生成に使用され、リチウムイオンの利用率が向上し、充放電サイクルにお☆50

*て生じる活物質($SiLi_4$ や $SnLi_4$ など)の微粉化や凝集によるサイクル劣化を防止し、上記目的を達成したものである。

【0019】前記式(1)は $SiLi_4$ が生成する反応であるが、SiとLiとの合金の組成は $SiLi_4$ だけではなく、 $SiLi_x$ ($0 \leq x \leq 5$)で存在する。説明にあたっては、その代表的な組成の $SiLi_4$ についてのみ例示するが、この $SiLi_4$ 以外にも、上記 $SiLi_x$ ($0 \leq x \leq 5$)に属する $SiLi_2$ や $SiLi$ なども含む。

【0020】そこで、まず、上記の化成反応について説明する。シリコン合金として Si_2Fe を例に挙げ、その化成反応を示すと、下記の式(2)のようになる。

【0021】



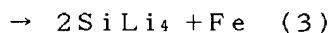
※が微小部分にとどまり、電極全体を変形させることがない。その結果、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明において、負極に用いるシリコン合金は、SiとFe、Ni、W、MoなどのLiと合金を作らない金属との合金であり、そのようなそのようなシリコン合金の具体例としては、上記例示の Si_2Fe 以外にも、たとえば Si_2Ni 、 $SiFe$ 、 $SiNi$ 、 SiW 、 $SiMo$ などが挙げられる。

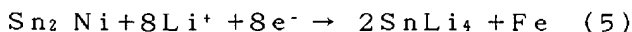
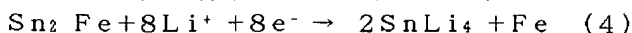
【0027】また、スズ合金も、SnとFeやNiなどのLiと合金を作らない金属との合金であり、そのようなスズ合金の具体例としては、たとえば Sn_2Fe 、 Sn_2Ni などが挙げられる。

【0028】そして、これらの合金も、前記 Si_2Fe の場合と同様の効果を期待できる。たとえば、 Si_2Ni の場合も、その化成反応は、下記の式(3)のように



★が向上し、充放電サイクルにおいてマトリックスとなるNiは、Liと合金を作らないので、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0029】また、 Sn_2Fe や Sn_2Ni などのスズ合金の場合も、その化成反応は、下記の式(4)や式(5)のように、



☆いてマトリックスとなるFeやNiは、Liと合金を作らないので、サイクル特性が劣化せず安定なものになる。

【0030】上記のシリコン合金において、Siは50モル%以上であることが好ましい。これはSiの比率を大きくすることにより反応するLiの量を多くし、容量を大きくすることができるという理由による。また、ス

ズ合金においても、Snは50モル%以上であることが好ましい。これもシリコン合金の場合と同様にSiの比率を大きくすることにより反応するLiの量を多くし、容量を大きくすることができるという理由による。

【0031】本発明において、正極活物質としては、特に限定されることなく各種のものを使用することができるが、特にリチウムコバルト酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物（これらは、通常、それぞれ LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 などで表すが、これらのLiとCoの比、LiとMnの比、LiとNiの比は化学量論組成からずれている場合が多い）などのリチウム含有遷移金属酸化物が好適に用いられる。

【0032】そして、正極は、上記正極活物質に、必要に応じて、たとえば、りん（鱗）状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、エチレンプロピレンジエンターポリマーなどのバインダーを加えて調製した正極合剤を加圧成形するか、あるいはさらに溶剤を加えてペースト状にし、それを金属箔（たとえば、アルミニウム箔、チタン箔、白金箔など）などからなる集電体上に塗布、乾燥する工程を経て作製される。ただし、正極の作製方法は上記例示のものに限定されることはない。

【0033】負極は、たとえば、上記シリコン合金またはスズ合金、あるいは、それらの合金と、りん（鱗）状黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電助剤と、結着剤との混合物を含んだ電極体を作製し、それを電池に組み込み、電池組立後の第1回目の充電時の化成反応によって作製される。ただし、このような電池内での化成反応を経る方法によることなく、あらかじめ電池外で負極としての状態に仕上げておいてもよい。そして、この負極の形としては、コイン電池、ボタン形電池の場合は上記組成の負極合剤を加圧成形する工程を経て作製したベレット状のものを、円筒型電池や角型電池の場合は上記組成の負極合剤に溶剤などを加えてペースト状に調製し、そのペーストを銅箔やニッケル箔などに塗布し、乾燥する工程を経て作製されるシート状のものを、用いることが多い。ただし、負極の作製方法やその形態などは上記例示に限定されるものではない。

【0034】非水電解質としては、有機溶媒を使用した液状電解質、ポリマー電解質などの固体電解質のいずれも使用することができる。上記の液状電解質、すなわち、電解液としては、たとえば1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサソラン、ジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの単独または2種以上の混合溶媒に、たとえば LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCl

O_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 などの溶質を単独または2種以上を溶解させて調製した有機溶媒系の電解液が用いられる。

【0035】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0036】実施例1

平均粒径 $15\mu\text{m}$ の Si_2Fe 粉末 100mg を加圧成形して、直径 16mm で厚さ 0.1mm の円盤状に成形したものを負極に用いた。

【0037】正極には平均粒径 $6\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末 200mg にりん状黒鉛 10mg とポリテトラフルオロエチレン 10mg とを混合し、加圧成形して直径 16mm で厚さ 1.0mm の円盤状に成形したものを、用いた。

【0038】セパレータとしてはポリエチレン多孔薄膜とポリエチレン不織布とを重ね合わせたものを用い、非水電解質としてはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積比 $1:1$ の混合溶媒に LiPF_6 を 1mol/l 溶解させて調製した液状電解質、すなわち、有機溶媒系の電解液を用い、前記正極と負極との間に上記セパレータを挟み、正極、セパレータ、負極を押さえ、上記電解液中で 3mA で 20 時間充電を行い、以後、放電は 3mA で 3.0V まで、充電は 3mA で 4.2V までの定電流充放電を繰り返した。

【0039】比較例1

実施例1で用いた Si_2Fe に代えてSi粉末 50mg を加圧成形して直径 16mm で厚さ 0.1mm の円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製し、実施例1と同様の条件で充放電を行った。

【0040】比較例2

実施例1で用いた Si_2Fe に代えて SiO_2 粉末 100mg を加圧成形して直径 16mm で、厚さ 0.2mm の円盤状に成形したものを負極に用い、それ以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製し、実施例1と同様の条件で充放電を行った。

【0041】上記実施例1と比較例1～2の電池の初回の充電と初回の放電の様子を図1に示す。また、上記実施例1と比較例1～2の電池のサイクル特性を図2に示す。

【0042】図1に示すように、実施例1は初回の放電で約 60mAh の電氣量が充電され、初回の放電で約 60mAh の電氣量が取り出せる。2回目以降も、図2に示すように充放電量は約 60mAh で安定なサイクル特性を示し、サイクル特性が優れていた。

【0043】これに対して、比較例1は初回の充電量が約 60mAh で実施例1とほぼ同じであるが、放電量は約 40mAh と少なくなり、以後サイクルを繰り返す

と、図2に示すように容量が極端に少なくなる。これは、負極中で SiLi_2 が微粉化して行くためであると考えられる。

【0044】また、比較例2は初回の充電量が約60mAhで実施例1とほぼ同じであるが、初回の放電量は約40mAhと実施例1の約60mAhに比べて少なかった。ただし、2回目以降は、図2に示すように充放電量が約40mAhで安定していた。比較例1の場合は SiLi_2 の微粉化でサイクル劣化が起こったが、比較例2

の場合は初回の充電で Li_2O が生成し、この Li_2O がサイクル特性に良い影響を与え、サイクル劣化を抑制したことによるものと推定される。

【0045】上記のように、実施例1が高容量であったのは、初回の充電で SiLi_x とFeが生成し、Feの生成に電気を使わなくてよいため、約60mAhを充電することができ、かつ約60mAhを放電することがで

きたものと推定される。

【0046】また、実施例1のサイクル劣化が生じなかったのは、比較例2において生成した Li_2O のする作用をFeが行い、 SiLi_x が微粉化しても、電池の充放電特性に悪影響が及ぶのを防止したためであると考えられる。

【0047】

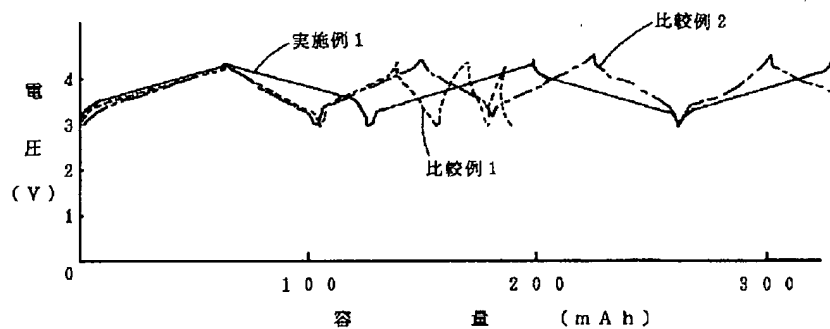
【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、高容量で、かつサイクル特性の優れた非水二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

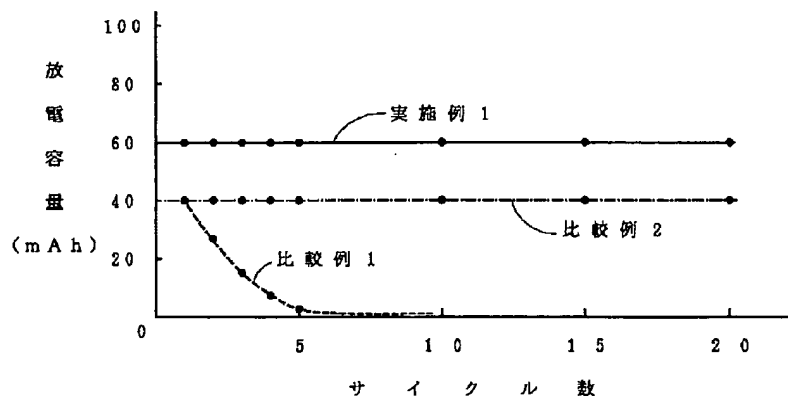
【図1】実施例1と比較例1～2の電池の初回の充放電挙動を示す図である。

【図2】実施例1と比較例1～2の電池のサイクル特性を示す図である。

【図1】



【図2】



NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The non-water rechargeable battery with which the above-mentioned negative electrode is characterized by including a silicon alloy or a tin alloy in the non-water rechargeable battery which has a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] The non-water rechargeable battery according to claim 1 which is the alloy with which a silicon alloy consists of an alloy which consists of Si and Fe, or Si and nickel.

[Claim 3] The non-water rechargeable battery according to claim 1 which is the alloy with which a tin alloy consists of an alloy which consists of Sn and Fe, or Sn and nickel.

[Claim 4] the content ratio of Si of a silicon alloy -- more than 50 mol % -- a certain non-water rechargeable battery according to claim 1 or 2

[Claim 5] The non-water rechargeable battery according to claim 1 or 3 whose content ratio of Sn of a tin alloy is more than 50 mol %.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the non-water rechargeable battery which is high capacity and was excellent in the cycle property in more detail about a non-water rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the non-water rechargeable battery represented by the lithium secondary battery is high capacity and it is a high voltage and high-energy density, it has a great hope to the development.

[0003] Although high capacity-ization could be expected when being based on these negative-electrode active materials, although the electrolytic solution of the organic-solvent system which dissolved lithium salt in the organic solvent was used and the lithium or the lithium alloy had been used as a negative-electrode active material in this non-water rechargeable battery, it was easy to cause an internal short circuit by the dendritic growth of the lithium at the time of charge, the cell property fell, and there was a problem that safety was missing.

[0004] Then, using carbon materials, such as activated carbon which it replaces with a lithium or a lithium alloy, and can dope and ** dope a lithium ion, and a graphite, as a negative-electrode active material is examined (JP,4-24831,B, JP,5-17669,B, etc.).

[0005] The above-mentioned graphite can catch one lithium ion to six carbon atoms, and when it shows this by the capacity per unit volume, it is equivalent to 830 mAh(s)/ml.

[0006] However, if the distance between layers is expanded about 10% and, as for this graphite, repeats charge and electric discharge by receipts and payments of the lithium ion by charge and discharge to the time of full electric discharge (state which does not contain a lithium) at the time of full charge (state containing the lithium of 372 mAh/g), a crystal will collapse by these expansion and contraction, and a property will deteriorate. Therefore, in order to have acquired the life of 500 or more cycles with the graphite, there were restrictions that it usually had to be used by within the limits below 250 mAh/g (600 mAh/ml).

[0007] And as a thing of high capacity, there is low crystal carbon rather than this graphite. Since this low crystal carbon can make [many] the amount of insertion of a lithium since the bond distance between carbon-carbon is large about 20% compared with a graphite, and there are moreover almost no expansion and contraction of a lattice spacing into charge and discharge, it is expected that a cycle life also becomes long.

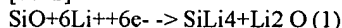
[0008] However, although this low crystal carbon can expect the high capacity to theory top a maximum of 1200 mAh/g (namely, state of C2 Li), what is developed actually is to the thing of about 800 mAh/g.

[0009] Moreover, it inquires from a viewpoint that high capacity-ization is expectable, still using a lithium alloy (an intermetallic compound also being included) in many cases as a negative-electrode active material. Although the typical thing is an Li-aluminum alloy and charge and discharge are performed with this Li-aluminum alloy by making Li from formation and an Li-aluminum alloy of an Li-aluminum alloy break away by making into a matrix the aluminum-aluminum skeleton which carried out metallic bond, since a crystal-lattice interval expands and contracts by the charge and discharge, when charge and discharge are repeated, an Li-aluminum alloy impalpable-powder-izes, unnecessary absorption of the swelling of a negative electrode or the electrolytic solution is caused, and there is a problem that a property deteriorates. Moreover, although the Li-Pb alloy, the Li-Sb alloy, etc. are proposed besides this Li-aluminum alloy, these also show the same degradation inclination as an Li-aluminum alloy.

[0010] Moreover, the same degradation also produces the compound of Mg_2Sn with ionicity higher than an alloy, Mg_2Si , Si, Sn, germanium, etc. and Li, it is high capacity and a long lasting negative-electrode material is not obtained.

[0011] Furthermore, capacity density is raised and the attempt using a metallic oxide is also made for the purpose which raises a cycle property. This uses SiO and SnO for the start raw material of a negative electrode. The Chemicals reaction of this first time becomes like the following formula (1).

[0012]



[0013] That is, it is 6Eq Li+ to one-mol SiO. SiLi₄ which e- (electron) reacts and serves as an active material Li₂O which does not contribute to a charge-and-discharge reaction generates.

[0014] In Chemicals, it is 6Eq Li+ so that clearly from the above-mentioned formula (1). e- 2Eq is consumed by generation of Li₂O although it is required. Therefore, the generation efficiency of an active material does not become 67% at the maximum. Usually, it is the charge and discharge from the 2nd time, and is SiLi₄. Since it is not used 100%, a first-time charging efficiency is only about 50%.

[0015] Li+ used for Chemicals LiCoO₂ of a positive electrode, and LiMn₂O₄ etc. -- from -- since it is supplied, cell capacity becomes small when irreversible capacity is large as mentioned above

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, although a cycle property is bad although Li-aluminum, Li-Pb, Mg_2Si (Lix), etc. are high capacity, and the cycle property of metallic oxides, such as SiO and SnO, is good, the irreversible capacity at the time of Chemicals is large, and when it constructs on a cell, the lithium ion in a positive electrode is used vainly.

[0017] this invention solves the trouble of the above conventional technology, and aims at offering the non-water rechargeable battery which is high capacity and was excellent in the cycle property.

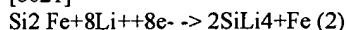
[0018]

[Means for Solving the Problem] this invention Si₂ Fe, Si₂ nickel, etc. by using the alloy of Li(s), such as Fe and nickel, and the metal which is not alloyed also in a silicon alloy By giving the skeletal structure from which the use efficiency of the lithium ion of the positive electrode at the time of Chemicals is raised, and the inside of a cycle does not make a lithium and alloys, such as Fe and nickel,, either The pulverization of the active materials (SiLi₄, SnLi₄, etc.) produced in connection with a cycle and cycle degradation by condensation are prevented, and the above-mentioned purpose is attained.

[0019] the aforementioned formula (1) -- SiLi₄ although it is the reaction to generate -- composition of the alloy of Si and Li -- SiLi₄ not only -- it exists by SiLi_x (0<= x <=5) if in charge of explanation -- SiLi₄ of the typical composition ***** -- although illustrated -- this SiLi₄ SiLi₂ which belongs also to except at Above SiLi_x (0<= x <=5) SiLi etc. is included.

[0020] Then, the above-mentioned Chemicals reaction is explained first. If Si₂Fe is mentioned as an example as a silicon alloy and the Chemicals reaction is shown, it will become like the following formula (2).

[0021]



[0022] It is [as opposed to / one-mol Si₂ Fe / as shown in the above-mentioned formula (2)] 8Eq Li⁺. e⁻ SiLi₄ which it is consumed and is two mols One-mol Fe generates. an active material effective in a cell -- SiLi₄ it is -- 8Eq Li⁺ consumed by the left part of the above-mentioned formula (2) All are used for generation of an active material.

[0023] Li⁺ which was used in the case of metallic oxides, such as said SiO and SnO, Li⁺ by which one third was used compared with having been consumed by generation of Li₂ O which does not contribute to a charge-and-discharge reaction in the case of this invention All are used for generation of an active material and the utilization factor of a lithium ion improves.

[0024] Next, in the case of this invention, when a cycle property is explained, since a matrix (frame) is Fe, since it differs and Li and an alloy are not made, it is stability in aluminum at the time of being conventional Li-aluminum, Li-Pb, and Mg₂ Si, Pb, Mg, etc.

[0025] Therefore, it sets in a charge-and-discharge cycle, and is SiLi₄ of an active material. Even if it causes pulverization and condensation, the change remains in a minute portion and does not make the whole electrode deform. Consequently, a cycle property does not deteriorate but it will become stable.

[0026]

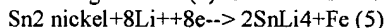
[Embodiments of the Invention] In this invention, the silicon alloy used for a negative electrode is an alloy of Si, Li(s), such as Fe, nickel, W, and Mo, and the metal that does not make an alloy, and for example, Si₂ nickel, SiFe, SiNi, SiW, SiMo, etc. are mentioned as an example of such a silicon alloy [such] besides Si₂ Fe of the above-mentioned instantiation.

[0027] Moreover, a tin alloy is also an alloy of Li(s), such as Sn, Fe, and nickel, and the metal which does not make an alloy, and Sn₂ Fe, Sn₂nickel, etc. are mentioned as an example of such a tin alloy, for example.

[0028] And the effect as the case of the aforementioned Si₂ Fe that these alloys are also the same is expectable. For example, for the Chemicals reaction, the case of Si₂ nickel is also the following formula (3). Si₂ nickel+8Li++8e⁻--> 2SiLi₄+Fe (3)

It is 8Eq Li⁺ to one-mol Si₂ nickel. e⁻ SiLi₄ which it is consumed and is two mols One-mol nickel generates and it is SiLi₄. Acting as an active material, nickel acts as a matrix at the time of a charge-and-discharge cycle. And 8Eq Li⁺ consumed at this Chemicals reaction Since nickel which all are used for generation of an active material (SiLi₄), and the utilization factor of a lithium ion improves, and serves as a matrix in a charge-and-discharge cycle does not make Li and an alloy, a cycle property does not deteriorate but it will become stable.

[0029] Moreover, for the Chemicals reaction, the case of tin alloys, such as Sn₂ Fe and Sn₂ nickel, is also a following formula (4) and a following formula (5). Sn₂ Fe+8Li++8e⁻--> 2SnLi₄+Fe (4)



It is 8Eq Li⁺ to one-mol Sn₂ Fe or Sn₂ nickel. e⁻ SnLi₄ which it is consumed and is two mols One-mol Fe and nickel generate and it is SnLi₄. Acting as an active material, Fe and nickel act as a matrix at the time of a charge-and-discharge cycle. And 8Eq Li⁺ consumed at this Chemicals reaction Since Fe or nickel which all are used for generation of an active material (SnLi₄), and the utilization factor of a lithium ion improves, and serve as a matrix in a charge-and-discharge cycle do not make Li and an alloy, a cycle property does not deteriorate but they will become stable.

[0030] As for Si, in the above-mentioned silicon alloy, it is desirable that it is more than 50 mol %. This is based on the reason for the ability to make [many] the amount of Li which reacts by enlarging the ratio of Si, and enlarge capacity. Moreover, as for Sn, also in a tin alloy, it is desirable that it is more than 50 mol %. This is also depended on the reason for the ability to make [many] the amount of Li which reacts by enlarging the ratio of Si like the case of a silicon alloy, and enlarge capacity.

[0031] Although various kinds of things can be used especially as a positive active material in this invention, without being limited They are a lithium cobalt oxide, a lithium manganic acid ghost, and a lithium nickel oxide (usually, although expressed with LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, etc., respectively, these) especially. A lithium content transition-metals oxide -- these ratios of Li and Co, the ratio of Li and Mn, and the ratio of Li and nickel are shifted from the stoichiometric composition in many cases etc. -- is used suitably.

[0032] A positive electrode accepts the need at the above-mentioned positive active material. with electric conduction assistants, such as a phosphorus (scale)-like graphite, acetylene black, and carbon black, and for example the positive electrode which added and prepared binders, such as a polyvinylidene fluoride, a tetrafluoroethylene, and an ethylene-propylene-diene terpolymer, -- whether pressing of the mixture is carried out Or a solvent is added further, and it is made the shape of a paste, and is produced through the process which applies on the charge collector which consists of metallic foils (for example, an aluminum foil, a titanium foil, platinum foil, etc.) etc., and dries it. However, the production method of a positive electrode is not limited to the thing of the above-mentioned instantiation.

[0033] A negative electrode produces the electrode object containing the mixture of for example, the above-mentioned silicon alloy, tin alloys or those alloys, electric conduction assistants, such as a phosphorus (scale)-like graphite, acetylene black, and carbon black, and a binder, includes it in a cell and is produced by the Chemicals reaction at the time of the 1st charge after cell assembly. However, you may make the state as a negative electrode out of a cell beforehand, without being based on the method of passing through the Chemicals reaction within such a cell. and -- as the form of this negative electrode -- the case of a coin cell and a button form cell -- the negative electrode of the above-mentioned composition -- pass the process which carries out pressing of the mixture -- the thing of the shape of a produced pellet -- using -- the case of a cylindrical cell or a square shape cell -- the negative electrode of the above-mentioned composition -- a solvent etc. adds to a mixture, it prepares in the shape of a paste, the paste applies to copper foil, a nickel foil, etc., and the process dry passes -- However, neither the production method of a negative electrode nor its gestalt is limited to the above-mentioned instantiation.

[0034] As nonaqueous electrolyte, all of solid electrolytes, such as a liquefied electrolyte which used the organic solvent, and a polymer

electrolyte, can be used. As the above-mentioned liquefied electrolyte, i.e., the electrolytic solution For example, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, propylene carbonate, Ethylene carbonate, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, diethylene carbonate, dimethyl carbonate, To independent or two or more sorts of mixed solvents, such as ethyl methyl carbonate LiCF₃ SO₃, LiC₄ F₉ SO₃, LiClO₄, and LiPF₆ and LiBF₄ etc. -- a solute -- independent -- or the electrolytic solution of the organic-solvent system which was made to dissolve two or more sorts and was prepared is used [for example,]

[0035]

[Example] Below, an example is given and this invention is explained more concretely. However, this invention is not limited only to those examples.

[0036] Pressing of the 100mg of the Si₂ Fe powder of 15 micrometers of example 1 mean particle diameters was carried out, and what was fabricated for the diameter of 16mm with a thickness of 0.1mm in the shape of a disk was used for the negative electrode.

[0037] In a positive electrode, it is LiCoO₂ of 6 micrometers of mean particle diameters. What mixed and carried out pressing of 10mg of crystalline graphites and the polytetrafluoroethylene 10mg to 200mg of powder, and was fabricated for the diameter of 16mm with a thickness of 1.0mm in the shape of a disk was used.

[0038] What piled up the polyethylene porosity thin film and the polyethylene nonwoven fabric as separator is used. As nonaqueous electrolyte, it is LiPF₆ to the mixed solvent of the volume ratio 1:1 of ethylene carbonate and methylethyl carbonate. The liquefied electrolyte which was made to dissolve 1. one mol /and was prepared, Using the electrolytic solution of an organic-solvent system, the above-mentioned separator is inserted between the aforementioned positive electrode and a negative electrode, a positive electrode, separator, and a negative electrode are pressed down, and charge is performed by 3mA in the above-mentioned electrolytic solution for 20 hours. henceforth electric discharge by 3mA namely, to 3.0V Charge repeated the constant-current charge and discharge to 4.2V by 3mA.

[0039] It replaced with Si₂ Fe used in the example of comparison 1 example 1, and what carried out pressing of the 50mg of the Si powder, and fabricated it for the diameter of 16mm with a thickness of 0.1mm in the shape of a disk was used for the negative electrode, except it, the non-water rechargeable battery was produced like the example 1, and charge and discharge were performed on the same conditions as an example 1.

[0040] It replaces with Si₂ Fe used in the example of comparison 2 example 1, and is SiO₂. What carried out pressing of the 100mg of the powder, and fabricated it for the diameter of 16mm with a thickness of 0.2mm in the shape of a disk was used for the negative electrode, except it, the non-water rechargeable battery was produced like the example 1, and charge and discharge were performed on the same conditions as an example 1.

[0041] The situation of charge of the first time of the cell of the above-mentioned example 1 and the examples 1-2 of comparison and first-time electric discharge is shown in drawing 1 . Moreover, the cycle property of the cell of the above-mentioned example 1 and the examples 1-2 of comparison is shown in drawing 2 .

[0042] As shown in drawing 1 , quantity of electricity of about 60 mAh(s) is charged by first-time electric discharge, and an example 1 can take out quantity of electricity of about 60 mAh(s) by first-time electric discharge. As shown in drawing 2 , the amount of charges and discharges showed the stable cycle property by about 60 mAh(s), and 2nd henceforth was excellent in the cycle property.

[0043] On the other hand, although the first-time charge of the example 1 of comparison is almost the same as that of an example 1 at about 60 mAh(s), if the amount of electric discharge decreases with about 40 mAh(s) and a cycle is repeated henceforth, as shown in drawing 2 , its capacity will decrease extremely. This is SiLi₂ in a negative electrode. Pulverization is carried out and it is thought that it is for going.

[0044] Moreover, although the first-time charge of the example 2 of comparison was almost the same as that of an example 1 at about 60 mAh(s), there were few first-time amounts of electric discharge compared with about 40 mAh(s) and about 60 mAh(s) of an example 1. However, 2nd henceforth had the stable amount of charges and discharges in about 40 mAh(s), as shown in drawing 2 . In the case of the example 1 of comparison, it is SiLi₂. Although cycle degradation took place by pulverization, in the case of the example 2 of comparison, Li₂ O generates by first-time charge, this Li₂ O has influence good for a cycle property, and what is depended on having suppressed cycle degradation is presumed.

[0045] As mentioned above, it is SiLi_x by first-time charge that the example 1 was high capacity. Since Fe does not need to generate and it is not necessary to use the electrical and electric equipment for generation of Fe, what could charge about 60 mAh(s) and was able to discharge abbreviation 60mAh is presumed.

[0046] Moreover, Fe performs the operation which Li₂ O generated in the example 2 of comparison carries out, and it is SiLi_x that cycle degradation of an example 1 did not arise. Even if it carries out pulverization, it is thought that it is because it prevented that a bad influence attained to the charge-and-discharge property of a cell.

[0047]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the non-water rechargeable battery which is high capacity and was excellent in the cycle property can be offered.

[Translation done.]